

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007 ～ 2008

課題番号：19550131

研究課題名（和文） ポルフィリン化合物による光捕集アンテナ系ナノ結晶の作製と光物性

研究課題名（英文） Fabrication of Light-Harvesting Antenna Nanocrystalline System Composed of Porphyrin Compounds and Their Optical Properties

研究代表者：笠井 均（KASAI HITOSHI）

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：30312680

研究成果の概要：

提案者独自の技法である再沈法を用いて、50 nm から 400 nm 程度の範囲でのサイズ制御された、単一種または複数種のポルフィリン化合物で構成されるナノ結晶やナノ混晶を作製できた。これらの光学特性に関しては、ナノ結晶のサイズに連動した結晶ドメイン間の会合状態の変化が観測されるとともに、ポルフィリンナノ混晶の系では、ドナー/アクセプター間の光エネルギー移動が初めて観測された。将来的には、物光電変換材料などの機能性材料として使用されることが期待される。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2007 年度 | 2,000,000 | 600,000 | 2,600,000 |
| 2008 年度 | 1,600,000 | 480,000 | 2,080,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：有機材料化学

科研費の分科・細目：複合化学

キーワード：①ポルフィリン、②ナノ結晶、③再沈法、④光捕集アンテナ系、⑤サイズ制御

1. 研究開始当初の背景

生体内には、多数の複雑なナノ構造体が存在し、それらが機能的に働いている。一例としては、植物の光合成において、主役的な役割を果たす光合成アンテナ複合体が挙げられる。光合成の明反応においては、光合成アンテナ複合体中に光吸収された光子エネルギーが、アンテナクロロフィルの分子間をランダ

ムに移動して、反応中心のクロロフィルに到達し、電子伝達系へ移行することが知られており、そのエネルギー移動の量子効率は90%以上と極めて高い。クロロフィルはポルフィリン誘導体のナノ構造体で主に構成されていることから、これまでに多くの研究者により、ポルフィリン誘導体を用いた人工光合成に関する研究が行われてきた。しかし、ポルフィ

リンナノ結晶を用いた同類の研究は皆無である。

一方、申請者は、溶液を貧溶媒中に注入し、溶質を再沈澱させるという簡単な操作「再沈法」により、有機ナノ結晶が水分散液の状態を得られることを十年以上前に見出し、共同研究を含めて、世界を先導する形で、今日までこの分野をほぼ独走してきた。このような背景の中で、提案者は、光合成アンテナ複合体の構成成分であるポルフィリン化合物に着目し、自ら開発した技法である再沈法を駆使することにより、ポルフィリン系ナノ結晶やナノ複合体などの独自のナノ構造体を創製した後、同ナノ構造体による光エネルギー移動を観測し、そのサイズ依存性を明らかにすることを着想した。

2. 研究の目的

本申請研究の目的としては、提案者独自の技法である再沈法を用いて、単一種または複数種のポルフィリン化合物等により構成されるナノ結晶やナノ複合体を創製した後、それらの光吸収や蛍光特性等を測定することで、光学特性におけるサイズ依存性や構造依存性を明らかにすることである。さらに、ドナー/アクセプターとなる異種のポルフィリンナノ結晶同士におけるエネルギー変換を蛍光寿命等の評価により行う。

3. 研究の方法

再沈法(図 1)または再沈法を改良した手法により作製可能で、且つ作製されれば興味深

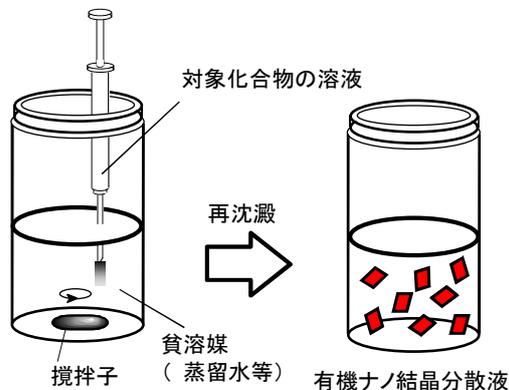


図1 再沈法の模式図

い研究に展開できると想定されるのは、A. 単一種のポルフィリン化合物で構成されるナノ結晶、B. アクセプターとなるナノ結晶の表面にドナーとなる色素を付着させたナノ複合体、C. 複数種の化合物で構成されるナノ混晶の3種である。サンプルは、全て水分散液の状態を得ることができる。さらに、これら3種のナノ構造体のサイズ・構造評価を行う。サイズ評価に関しては走査型電子顕微鏡と動的光散乱法を併用し、結晶型評価に関しては粉末X線回折装置を用いる。

次は、作製・評価されたナノ構造体の水分散液や薄膜状態における光吸収や発光特性を測定する。Aに関しては、ドナー/アクセプターとなる複数種のポルフィリンナノ結晶の水分散液を再沈法により、別途作製した後、分散液同士を混ぜた状態のもの、さらにその状態からフィルターにかけたものを、エネルギー移動現象を観測するサンプルとして用いる。最終的には、A-Cに関して、光吸収効率やエネルギー移動効率に関するサイズ依存性や結晶構造依存性をまとめる。

4. 研究成果

(1) 19年度分成果

上記のAに関しては、再沈法を用いて、サイズが制御されたポルフィリンナノ結晶を得ることに成功した。また、Cに関しても、ドナー/アクセプターとなる複数種のポルフィリン化合物を量比制御しつつ良溶媒に溶解させた後、同溶液を水に注入するという再沈法により、ドナーである無置換ポルフィリンとアクセプターである亜鉛ポルフィリンで構成されることが考えられるナノ混晶を作製することができた。Bに関しては、中心構造となるナノ結晶の分散液を先ず作製し、その後同分散液に対して、量比制御を行いつつ別種の化合物の溶液を再沈澱することで、シェルコア2重構造を得る予定であったが、コアとなるべきナノ結晶を後から注入した化合物が認識できず、各々のナノ結晶が生成し、単なる異種ナノ結晶の混合分散液が得られるという残念な結果に終わった。

(2) 20年度分成果

19年度に作製された単一種のポルフィリン化合物で構成されるナノ結晶または複数種の化合物で構成されるポルフィリンナノ混晶に関して、各ナノ構造体のサイズ・構造評価を行った。その結果、再沈法における注入溶液の濃度および貧溶媒の温度という実験条件を制御することにより、サイズが50 nmから400 nm程度の範囲で、単一種または複数種のポルフィリン化合物で構成されるナノ結晶またはナノ混晶が作製できることが分かった。図2に、ポルフィリンナノ結晶の一例を示す。ここで、ナノ混晶が生成できていることは、粉末X線回折の結果から得られたものである。

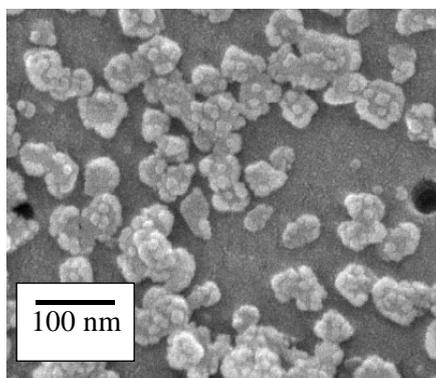


図2 ポルフィリンナノ結晶の SEM写真

次に、上記のように得られたサンプルの水分分散液や薄膜状態における光吸収や蛍光特性等を測定した結果、ナノ結晶のサイズに連動した結晶ドメイン間の会合状態の変化が観測されたことが明らかとなった。さらに、ポルフィリン溶液、またはポルフィリンナノ結晶の混合水分分散液では、ドナー/アクセプター間の光エネルギー移動が見られなかったのに対して、ポルフィリンナノ混晶では、光エネルギー移動が観測された。このような有機混合ナノ結晶内におけるエネルギー伝達等はこれまでにほとんど明らかになっておらず、本研究は、今後、物理化学的視点を導入すれば、さらに完成度の高い成果になると考えられる。将来的には、光電変換材料などの機能性材料として使用されることが期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

1. "Methodological features of the emulsion and reprecipitation methods for organic nanocrystal fabrication", K. U.-Ishii, E. Kwon, H. Kasai, H. Nakanishi, and H. Oikawa, 査読有, *Crystal Growth Design*, **8**, 369-371 (2008).
2. "A Fabrication Method Effect of Organic Nanocrystal Using Stabilizer-Free Emulsion", E. Kwon, H. Oikawa, H. Kasai, and H. Nakanishi, 査読有, *Crystal Growth Design*, **7**, 600-602 (2007).
3. "Surface structure effect on optical properties of organic nanocrystals", E. Kwon, H.-R. Chung, Y. Araki, H. Kasai, H. Oikawa, O. Ito and H. Nakanishi, 査読有, *Chem Phys. Lett.*, **441**, 106-108 (2007).
4. "有機色素系ナノ結晶の作製から応用展開まで", 笠井 均, 中西八郎, 宮下陽介, 査読無, *色材*, **80**, 425-429 (2007).

[学会発表] (計2件)

1. Hitoshi KASAI, "Fabrication of Size-Cotrolled Organic Nanocrystals and Their Application", The 4 th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, (2008.5.28) (Key Note)
2. Hitoshi KASAI, "Fabrication of Organic Nanocrystals and Their Application", 2007 Korean-Japan Bilateral Symposium on Frontier Photoscience, 慶州(韓国) (2007.11.24). (Invited)

[図書] (計2件)

1. "有機・高分子ナノ粒子の作製と応用展開", 笠井 均, 石坂孝之, 及川英俊, 中西八郎, *光機能性高分子材料の新たな潮流*, 第III編第3章, シーエムシー出版, p. 187- p. 199 (2008).
2. "有機ナノ結晶の作製とその実用化研究開発", 笠井 均, *究極の粉をつくる*, 日刊工業新聞社編, p. 212-220 (2008).

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕 特に無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

笠井 均 (KASAI HITOSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：30312680

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し